Zur Kenntnis der Dextrine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

James Henderson B. Sc.

aus Dundee, Schottland.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1897.

Zur Kenntnis der Dextrine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

James Henderson B. Sc.

aus Dundee, Schottland.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1897.

Meinem hochverehrten ersten Lehrer
der Chemie

Frank W. Joung

in aufrichtiger Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Untersuchung wurde im gährungschemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. C. J. Lintner, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0065

Einleitung.

Vauquelin[1]) hat im Jahre 1810 gezeigt, dass das Stärkmehl durch trockenes Erhitzen in eine wasserlösliche Substanz übergeht, die er Stärkegummi nannte. Kirchhoff[2]) fand bald darauf, dass bei der Einwirkung von verdünnter Säure auf Stärke Zucker und ein sog. Gummi entstehe, und dass ähnliche Substanzen auch durch die Einwirkung gekeimter Gerste auf Stärkmehl gebildet werden. Bezüglich der Natur dieser Substanz nahmen Raspail[3]) und später Biot und Persoz[4]) an, dass dieselbe nichts anderes sei, als die Substanz der Stärkekörnchen, welche durch die angedeutete Behandlung von der sie umschliessenden und die Lösung im Wasser verhindernden Hülle befreit sei. Biot und Persoz nannten die Substanz wegen ihrer starken Rechtsdrehung Dextrin. Payen und Persoz[5]) erkannten, dass das Rohdextrin, welches sie durch Einwirkung von Diastase auf Stärkmehl erhalten hatten, kein einheitlicher Körper sei, sondern aus Stärkezucker und zwei Substanzen bestehe, welche das eigentliche

1) Bullet. de Pharm. 3, 50.
2) Schweizer's Journ. IV, 108.
3) Pharm. Centblt. 1833, 560.
4) Annal. chim. 52, 72.
5) Annal. chim. 53, 72.

Dextrin Biot und Persoz' ausmachen. Béchamp[1]) bezeichnete die im ersten Stadium der Einwirkung von Säure und Diastase auftretenden löslichen und mit Jod eine Blaufärbung gebenden Produkte als „lösliche Stärke", während er als Dextrin nur die mit rother Jodreaction betrachtete. Musculus[2]) hat dann zuerst gezeigt, dass es auch Dextrine gibt, welche mit Jod keine Farbenreaction zeigen. Die heute noch geläufigen Bezeichnungen Erythro- und Achroodextrin für mit Jod roth und farblos reagirendes Dextrin rührt von Brücke[3]) her. Musculus und Gruber[4]) unternahmen es, aus den Umwandlungsprodukten der Stärke mit Diastase Dextrine zu isoliren und erhielten so 4 Achroodextrine und ein Erythrodextrin, welche jedoch nach unseren heutigen Erfahrungen als mehr oder weniger unreine Produkte zu betrachten sind. Dasselbe gilt wohl von den 4 Dextrinen O'Sullivan's.[5])

Brown und Heron[6]) nahmen die Existenz von 2 Erythro- und 7 Achroodextrinen an; dargestellt haben sie jedoch keines derselben.

Arthur Meyer[7]) leugnete die Existenz der Erythrodextrine, die er als Gemenge von Amylodextrin und Achroodextrin betrachtet. Brown und Morris[8]) führten einen neuen Begriff in die Betrachtung der Stärkeumwandlungsprodukte ein: den des Amyloïns oder Maltodextrins. Als Amyloïne bezeichnen sie eigenartige Verbindungen von Maltose mit sog. Amylin-

1) Compt. rend. 50, 1211.
2) Compt. rend. 50, 785.
3) Sitzgsber. k. k. Akademie Wien Bd. 65.
4) Z. f. phys. Chem. 2, 184.
5) Journ. Chem. Soc. (2) 35, 70.
6) Liebig's Ann. 199, 165.
7) Z. f. physiol. Chem. 4, 453.
8) Z. f. ges. Brauw. 1890, 157.

$(C_{12}H_{20}O_{10})$-gruppen z. B. $C_{12}H_{20}O_{10}(C_{12}H_{22}O_{11})_3$. Solche Amyloïne wären nach der Hypothese von Brown und Morris in ausserordentlich grosser Zahl denkbar. Dagegen nehmen sie nur ein einziges Dextrin an, welches der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ entsprechen und Fehling'sche Lösung nicht reduciren sollte. Sie haben auch versucht, dieses Dextrin darzustellen.[1]) Da es ihnen jedoch nicht gelang, die reducirende Substanz durch Fractionirung zu entfernen, so haben sie dieselbe durch alkalische Cyanquecksilberlösung zerstört und darauf ein nicht reducirendes Dextrin abgeschieden. Es dürfte jedoch keinem Zweifel unterliegen, dass das Fehlen eines Reductionsvermögens bei diesem Dextrine eben darauf zurückzuführen ist, dass durch die angedeutete Behandlung die reducirende Gruppe oxydirt wurde.

Gegen die Existenz von Amyloïnen von oben angedeutetem Typus, sowie gegen die eines nichtreducirenden Dextrins hatte denn auch sich C. J. Lintner[2]) gewendet, während Scheibler und Mittelmeier[3]) unzweifelhaft dargethan haben, dass dem Dextrin eine freie Aldehydgruppe zugeschrieben werden muss. Die lange unentschieden gebliebene, für das Verständniss des Stärkeumwandlungsprocesses so wichtige Frage, ob die Dextrine Fehling'sche Lösung reduciren oder nicht, fand somit eine definitive Beantwortung in letzterem Sinne.

Lintner und Düll[4]) haben zuerst in sorgfältiger Weise versucht, Dextrine in möglichst reinem Zustande darzustellen. Zur Hydrolysirung der Stärke bedienten sie sich der Diastase und der Oxalsäure. Zur Trennung der einzelnen Dextrine blieb als einziges zweckent-

1) Liebig's Ann. 231, 72.
2) Ber. deutscher chem. Ges. XXVI, 2533.
3) Ber. deutscher chem. Ges. XXIV, 2930.
4) Ber. deutscher chem. Ges. XXVIII, 1523.

sprechendes Mittel die Anwendung von heissen Alkoholwassermischungen verschiedener Stärke und in verschiedenen Mengen übrig. Das Verfahren gestaltete sich wegen der Aehnlichkeit der Dextrine und, da sie sich in der Löslichkeit gegenseitig in hohem Maasse beeinflussen, zu einem ausserordentlich langwierigen und mühevollen. Wenn nun auch der Natur der Sache nach nicht mit aller Sicherheit behauptet werden kann, dass die von Lintner und Düll isolirten Dextrine völlig rein sind, so lässt sich doch annehmen, dass die angegebene Zusammensetzung der Wahrheit sehr nahe kommt. Lintner und Düll haben nun einerseits mit Diastase (I), anderseits mit Säure (II) folgende Dextrine erhalten:

I	II
Amylodextrin	Amylodextrin
Erythrodextrin I	Erythrodextrin I
Achroodextrin I	Erythrodextrin IIα
Achroodextrin II	Erythrodextrin IIβ
	Achroodextrin I
	Achroodextrin II

In der diastasischen Reihe findet sich somit eine Lücke bei den Erythrodextrinen. Durch die vorliegende Arbeit soll versucht werden, diese Lücke auszufüllen. Wie gleich hier bemerkt werden soll, sprechen die unten zu beschreibenden Versuche in der That dafür, dass die fraglichen Produkte auch mit Diastase entstehen. Da nun auch, wie aus jenen Versuchen weiter hervorgeht, ein durchgreifender Unterschied in dem Verhalten von diastasischen und Säure-Dextrinen gegen Diastase nicht nachweisbar ist, so ist man wohl zu der Annahme berechtigt, dass die Spaltung der Stärke durch Diastase und Säure, soweit es sich um die Bildung von Dextrinen handelt, in analoger Weise verläuft. Weiter wurde in der vorliegenden Arbeit der Frage besondere Aufmerksamkeit geschenkt, ob es Dextrine gibt, welche von

Diastase nicht angegriffen werden. Es ist bekannt, dass die Reaction der Diastase auf Stärke durch eine Curve dargestellt werden kann, welche bei der Optimumstemperatur rasch ansteigend sich verflacht, wenn das Reductionsvermögen der Stärkeumwandlungsprodukte auf Maltose berechnet ungefähr 66 erreicht hat. Diese Zahl ist bereits von Kjeldahl[1]) bei seinen schönen Untersuchungen über „die zuckererzeugenden Fermente“ ermittelt worden. Brown und Heron und Brown und Morris finden, dass ein fast völliger Stillstand eintritt, wenn ungefähr 80 % Maltose gebildet ist. Der Rest besteht nach ihnen hauptsächlich aus dem nicht reducirenden Dextrin. Dagegen nehmen sie an, dass dasselbe bei fortgesetzter Einwirkung vollständig in Maltose übergeführt werden kann. Zu einem ähnlichen Resultate kam u. A. auch Schifferer, welcher angibt, dass ihm eine völlige Ueberführung der Stärke in Maltose geglückt sei. Da es nun für die Darstellung von krystallisirter Maltose, sowie in mancher anderen Beziehung von grossem Interesse wäre, die Bedingungen zu kennen, unter welchen man alle Stärke in Maltose überführen kann, so erschien es wünschenswerth, das Verhalten der Dextrine gegen Diastase in dieser Richtung von Neuem zu studiren, und zwar erschien es zweckmässig, auch die bisher wenig studirten Röstdextrine des Handels in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Die folgenden Untersuchungen zerfallen demnach in drei Abschnitte:

I. Die Bildung von Erythrodextrin II α durch Einwirkung von Diastase auf Stärke.

II. Ueber die Existenz von Dextrinen, welche von Diastase nicht angegriffen werden.

III. Einwirkung von Diastase auf Röstdextrine.

---

1) Z. f. ges. Brauw. 1880, 49

I.

Die Bildung von Erythrodextrin IIα durch Einwirkung von Diastase auf Stärke.

Wie oben bereits ausgeführt wurde, haben Lintner und Düll bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Stärke zwei Erythrodextrine erhalten (E. IIα u. IIβ), welche sie bei der Einwirkung von Diastase nicht nachgewiesen haben. Es lag die Vermuthung nahe, dass ähnliche Körper gleichwohl auch beim diastatischen Processe auftreten und dass dieselben, weil nur sehr vorübergehend und in kleiner Menge entstehend, der Beobachtung entgingen. Diese Vermuthung wurde wesentlich gestützt durch Mittelmeier[1]), welcher zwei Erythrodextrine beschrieb, die im ersten Stadium der Einwirkung von Diastase auf Stärke auftreten und von denen das eine sich durch die so charakteristische Schwerlöslichkeit des Erythrodextrines IIα auszeichnete. Nähere Angaben über Reduction, Drehung und Molekulargewicht hat Mittelmeier nicht gemacht. Es erschien daher von Interesse, diese Produkte, oder wenigstens das leichter

1) Mittheilungen der Vers.-St. f. Braucrei und Mälzerei in Wien 1895.

zugängliche, schwerlösliche Dextrin daraufhin näher zu untersuchen und so einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob hierin eine Uebereinstimmung zwischen dem Säure- und diastatischen Dextrin besteht.

Versuch I.

200 g gewöhnliche Kartoffelstärke wurden mit 400 ccm Wasser verrührt und 40 ccm Malzauszug versetzt. Derselbe wurde durch Uebergiessen von 50 g Luftmalzschrot mit 200 ccm Wasser und 1stündiges Stehenlassen unter zeitweiligem Umrühren hergestellt. Das Ganze wurde nun allmählich auf 60° C. erwärmt und zur innigen Berührung der Diastase mit der Stärke gut durchgerührt. Nach einigen Minuten, als die Lösung nahezu klar geworden war, wurde die Temperatur auf 70° C. gesteigert und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis ein Tropfen der Lösung mit verd. Jodlösung keine blaue Reaction mehr gab. Die Lösung wurde nun auf ca. 96° erhitzt, um die weitere Einwirkung der Diastase zu verhindern. Sodann wurde 1000 ccm kochenden 95proc. Alkohols unter Umschütteln langsam zugefügt, um einen möglichst flockigen Niederschlag zu erhalten. Derselbe wurde rasch abfiltrirt und das alkoholische Filtrat mit Wasser zur Verjagung des Alkohols wiederholt eingedampft. Der Niederschlag schien in kaltem Wasser unlöslich zu sein, löste sich aber in heissem Wasser; die abgekühlte Lösung gab eine blaue Jodreaction, woraus hervorgeht, dass der Niederschlag der Hauptsache nach aus Amylodextrin bestand. Der durch Eindampfen des alkoholischen Filtrates erhaltene dicke Syrup besass intensiv süssen Geschmack und zeigte selbst nach mehrtägigem Stehen keine Neigung zur Krystallisation. Ein Theil des Syrups gab in kalter, wässeriger Lösung eine schwache, rothe Jodreaction, ein Beweis dafür, dass die Einwirkung der Diastase zu lange gedauert hat, und daher sehr wenig

Erythrodextrin gebildet wurde. Dieser Versuch ist insofern von Interesse, als er zeigt, dass die weitere Spaltung des gesuchten Dextrins offenbar sehr rasch vor sich geht, da zu einer Zeit, wo eben die blaue Reaction verschwunden ist, schon keine gewinnbare Menge jenes Dextrins mehr vorhanden ist. Da Lintner und Düll für die Darstellung der Erythrodextrine stets weiter in der Umwandlung der Stärke gingen, so ist es erklärlich, dass sie nicht auf diesen Körper gestossen sind. In der nächsten Versuchsreihe wurde die Einwirkungsdauer der Diastase vermindert, wobei befriedigendere Resultate erzielt wurden.

Versuch II.

300 g gewöhnliche Kartoffelstärke und 50 g Malzschrot (von Luftmalz) wurden mit 500 ccm Wasser innig gemischt und dann in $1^1/_2$ Liter kochenden Wasser eingetragen, wobei die Temperatur 80° betrug. Sofort wurde nun die Temperatur gesteigert und allmählich auf 95° erwärmt, gut durchgerührt, um das Anbrennen zu verhindern, und sodann auf dem Wasserbade auf 500 ccm eingedampft. Diese Lösung wurde mit der gleichen Menge 95proc. Alkohols gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und die Produkte in der gleichen Weise behandelt, wie dies in Vers. I angegeben ist. Das zum Syrup eingedampfte Filtrat erstarrte in der Kälte crystallinisch. Die Masse wurde abgenutscht, mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser farblos war, abgepresst und getrocknet. Eine weitere Portion wurde aus den Waschwässern erhalten, welche zur Krystallisation eingedampft wurden. Die sehr gut gewaschenen Krystalle wurden zur ersten Krystallisation gegeben. Eine 10proc. Lösung der Substanz wurde mässig erwärmt und zu dem $1^1/_2$fachen Volumen heissen 95proc. Alkohols langsam unter stetem Umschütteln zu-

gesetzt. Von dem dadurch entstandenen flockigen Niederschlag wurde rasch mit Hilfe eines Heisswassertrichters abfiltrirt und das Filtrat zur Verjagung des Alkohols eingedampft. Nach einige Minuten langem Stehen in der Kälte erstarrte die ganze Masse vollkommen und zwar, wie dies unter dem Mikroskope erkenntlich war, in Sphärokrystallen. In kaltem Wasser scheint das Produkt unlöslich zu sein, dagegen löst es sich in 12 Theilen Wasser von 60° C. und krystallisirt aus dieser abgekühlten Lösung erst nach längerem Stehen wieder aus. Eine verd. Lösung gibt eine intensiv braunrothe Reaction mit Jodlösung (wie solche gewöhnlich für die Jodprobe, 1 g J + 2 g KJ in 250 ccm Wasser, verwendet wird). Doppelnormal-Jodlösung erzeugte in einer stark conc. Lösung zuerst eine stark grüne Färbung, die beim Durchschütteln in eine blaue überging. Beim Hinzufügen von verd. Schwefelsäure (1 : 3) und Bewegen der Flüssigkeit entstand ein schön dunkelblauer Niederschlag, der in verd. Schwefelsäure ganz unlöslich zu sein schien. In Wasser war derselbe löslich mit intensiv blauer Farbe. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser und Hinzufügen von verdünnter Jodlösung ging die blaue Farbe allmählich in Roth über. Bei Zusatz von Wasser zur blauen Lösung entstand eine röthlichblaue Färbung, welche auf weiteren Zusatz von Wasser verschwand. Die verd. Lösung der Substanz mit Alkohol versetzt, liess einen weissen Niederschlag fallen, der sich unter dem Mikroskop als aus einem Aggregat von sehr feinen Nadeln bestehend erwies. Er löste sich leicht in Wasser und gab mit verd. Jodlösung eine intensiv braunrothe Färbung; concentrirte Lösungen zeigten den charakteristischen blauen Niederschlag bei der Behandlung mit Doppelnormal-Jodlösung und verd. Schwefelsäure. Wenn man eine Lösung der Krystalle einige Stunden in der Kälte stehen lässt, so entsteht

allmählich ein Niederschlag, dessen Eigenschaften mit denen der unlöslichen Modification des zuerst erhaltenen Dextrins identisch waren. Die grosse Unlöslichkeit dieser Substanz in kaltem Wasser, ihre vollständige Löslichkeit in heissem Wasser, die Veränderung der Krystallform und schliesslich ihr merkwürdiges Verhalten zur Jodlösung zeigten, dass sie Eigenschaften besitzt, welche den von Lintner und Düll für ihre Säure-Erythrodextrin II α beschriebenen ähnlich sind. Da die Ausbeute bei der Darstellung von 300 g angewandter Stärke sehr gering war (sie belief sich auf nicht viel mehr als 6 g), so wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um die günstigsten Bedingungen zur Herstellung festzustellen. Das Resultat derselben war, dass die grösste Ausbeute erhalten wurde bei der Anwendung folgenden Verfahrens: 50 g lösliche Stärke (hergestellt nach Lintner mittelst $7^1/_2$proc. Salzsäure), 100 ccm Wasser und 20 ccm Malzauszug (dargestellt nach Versuch I), wurden innig gemischt und in 200 ccm kochendes Wasser gegossen. Die Lösung wurde dann schnell zum Kochen erhitzt (unter beständigem Umrühren, um das Anbrennen der Stärke zu vermeiden), dann auf 17,5° abgekühlt und 300 ccm kalter 95proc. Alkohol langsam zugesetzt. Der dadurch entstandene flockige Niederschlag bestand hauptsächlich aus Amylodextrin mit wenig Erythrodextrin. Es wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung des Alkohols eingedampft. Die Trockensubstanz betrug 15 g, entsprechend 30 % der verwendeten Stärke. Die Lösung wurde zunächst auf Syrupconsistenz gebracht und der Krystallisation in der Kälte überlassen.

Das Produkt wurde in der bekannten Weise gewaschen und getrocknet. Eine heisse 10proc. Lösung wurde in das $1^1/_2$fache Volumen heissen 95proc. Alkohols gegossen, durch einen Heisswassertrichter filtriert, das

Filtrat eingedampft und der gleichen Operation unterworfen. Diese wiederholte Fällung mit Alkohol wurde solange fortgesetzt, bis mit Jodlösung kein Amylodextrin mehr nachweisbar war. Wenn Amylodextrin zugegen ist, so erscheint, wie Lintner und Düll gezeigt haben, stets zuerst eine blaue Färbung, wenn man eine stark verdünnte Jodlösung anwendet. Schliesslich wurde das Filtrat eingedampft: über Nacht schieden sich Krystalle daraus ab, die wiederholt mit eiskaltem Wasser, dann mit 20proc. Alkohol und zuletzt einige Male mit Wasser gewaschen wurden. Zehn Portionen Stärke zu je 50 g wurden in der eben beschriebenen Weise jede für sich verarbeitet, wobei die Ausbeute an Dextrin sich auf etwas mehr als 40 g belief, entsprechend 12—13% der verwendeten Stärke. Eine Analyse dieses Produktes, umfassend das specifische Drehungsvermögen, Reduction, Molekulargewicht, Viscosität, wurde zunächst ausgeführt und sei im Folgenden hier mitgetheilt:

Specifische Drehung. Eine ziemlich concentrirte Lösung wurde rasch abgekühlt, um die Ausscheidung der Substanz zu vermeiden, und die Drehung im 1 dm-Rohr mittelst des Laurent'schen Halbschattenapparates bestimmt. Die Trockensubstanz wurde durch Eindampfen einer gewogenen Menge der Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 100° ermittelt.

Das Reductionsvermögen wurde nach der Weinschen Tabelle bestimmt und nach dem Vorgange von Lintner auf Maltose berechnet.

Molekulargewicht: Die Bestimmung desselben wurde nach der Gefriermethode von Raoult ausgeführt, und zwar geschah dies möglichst rasch, um eine Ausscheidung der Substanz zu vermeiden.

Im Folgenden sind die für das diastatische Erythrodextrin $H\alpha$ auf die oben angegebene Art gefundenen Werthe den von Lintner und Düll für ihre Säure-

Erythrodextrin II α gefundenen einander gegenübergestellt:

	Diastat. Erythrodextrine II α	Säure-Erythrodextrine II α Lintner u. Düll.
1. Spec. Drehung	190°	194°
2. „ Reduction	12	8—8,5
3. Molekulargewicht	2135	2900

Der Unterschied zwischen den Resultaten der beiden Versuchsreihen darf wohl darauf zurückgeführt werden, dass das diastatische Produkt noch eine geringe Menge niedrigerer Dextrine enthielt. Um dies zu ersehen, wurde die Substanz einer weiteren Fraktionirung in folgender Weise unterworfen: Von der gepulverten und wiederholt gut mit eiskaltem Wasser gewaschenen Substanz wurde eine 5proc. Lösung hergestellt, welche so lange mit heissem Alkohol versetzt wurde, bis eben ein schwacher Niederschlag entstand; das Ganze wurde nun zu dem Rest von heissem Alkohol langsam unter Umschütteln zugegeben. Die Menge des verwendeten Alkohols war so bemessen, dass man schliesslich eine 1proc. Lösung erhielt. Der Niederschlag wurde sodann durch einen Heisswassertrichter abfiltrirt, beim Abkühlen setzte das Filtrat zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen ab. Diese Krystalle wurden in Wasser gelöst, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, und hierauf die specifische Drehung bestimmt, wie dies früher angegeben wurde:

Specifische Drehung	$[\alpha]_D = 194{,}2$
„ Reduction	$R = 8{,}2$
Molekulargewicht	$= 2870.$

Die Krystalle wurden in der oben angegebenen Weise mit heissem Alkohol weiter fraktionirt und das erhaltene Produkt der Analyse unterworfen, welche ergab für

Spec. Drehung $[\alpha]_D = 194{,}0$
„ Reduction R = 8,5.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die fragliche Substanz mit der von Lintner und Düll erhaltenen identisch ist, und dass dieselbe ein Zwischenprodukt bei dem Abbau der Stärke sowohl durch Säure, als auch durch Diastase vorstellt.

Natur des blauen Jodniederschlages.

Nachdem so die Identität der Substanz mit der von Lintner und Düll als Erythrodextrin II α bezeichneten erwiesen, war es von Interesse, die Natur jenes Niederschlages aufzudecken, der mit Hilfe von 2 N-Jodlösung und verd. Schwefelsäure erhalten wurde. Es geschah dies in der Hoffnung, über die Natur des Dextrins selbst näheren Aufschluss zu erhalten. 12 g des Dextrins wurden in heissem Wasser gelöst, abgekühlt und auf 40 ccm abgefüllt. Sodann wurden 6 ccm 2 N-Jodlösung zugesetzt, gut durchgeschüttelt und 60 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 3) zugegeben, worauf der dadurch entstandene blaue Niederschlag an der Saugpumpe filtrirt wurde. Dieser wurde solange mit verd. Schwefelsäure gewaschen, bis das Waschwasser vollkommen farblos war. Das Filtrat zeigte eine rothbraune Farbe, welche nicht allein auf die Farbe der Jodlösung zurückgeführt werden kann — denn es wurde mit grossen Mengen verd. Schwefelsäure gewaschen, wodurch eine grosse Verdünnung der Jodlösung hervorgerufen wurde — sondern es ist sehr wahrscheinlich, dass diese von einem Gehalt an Erythrodextrin herrührt. Der blaue Niederschlag wurde in wenig kaltem Wasser gelöst mit schwefliger Säure behandelt, bis die blaue Farbe verschwunden war, sodann 95proc. Alkohol zur Lösung zugesetzt. Der dadurch entstandene flockige Niederschlag wurde rasch abfiltrirt und mit starkem Alkohol bis zum Ver-

schwinden der sauren Reaction gewaschen. Derselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung zur Verjagung des Alkohols eingedampft und der Krystallisation bei niedrigen Temperaturen überlassen. Die Lösung war von Krystallen durchsetzt, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Unter dem Mikroskope erschienen sie als Sphärokrystalle. In kaltem Wasser schienen sie fast unlöslich, aber in heissem Wasser leicht löslich zu sein, aus welcher Lösung sie sich beim Abkühlen wieder abschieden. Beim Hinzufügen von verd. Jodlösung zu ihrer verd. Lösung entstand eine tiefblaue Färbung, welche beim Verdünnen und weiteren Zusatz von verdünnter Jodlösung zuerst violett und schliesslich schwach roth wurde. Wegen der sehr geringen Löslichkeit in Wasser konnten genaue Bestimmungen des spec. Drehungsvermögens, Reductionsvermögens etc., nicht gut ausgeführt werden. Folgende Zahlen wurden mit einer 1proc. Lösung erhalten:

Spec. Drehung $[\alpha]_D = 204$

„ Reduction $R = 6.5 - 7$

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Körpers schienen darauf hinzuweisen, dass derselbe aus Amylodextrin mit geringen Mengen eines Erythrodextrins besteht. Das braunrothe Filtrat des blauen Niederschlages, sowie die Waschwässer wurden mit schwefliger Säure entfärbt, sodann wurde die Lösung mit 95proc. Alkohol unter Umschütteln versetzt, wobei eine geringe Menge eines Niederschlages erhalten wurde, der abgenutscht und bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit starkem Alkohol gewaschen wurde. Nach dem Lösen desselben in Wasser wurde die Lösung beinahe zur Trockne gebracht, welcher Rückstand krystallinisch erstarrte. Derselbe war in kaltem Wasser sehr leicht löslich und gab eine tief braunrothe Jodreaction. Eine

concentrirte Lösung gab auch eine tief rothe Färbung, selbst bei Zusatz einiger Tropfen 2 N-Jodlösung und etwas verd. Schwefelsäure. Da nur eine geringe Menge Substanz vorhanden war, konnte keine weitere Untersuchung derselben ausgeführt werden. Wie anfangs erwähnt, ist der Zweck dieser Untersuchung, die Identität des diastatischen Erythrodextrins II α mit dem von Lintner und Düll beschriebenen Säure-Erythrodextrin II α nachzuweisen. Die Resultate der vorhergehenden Versuche haben gezeigt, dass dies wirklich der Fall ist und überdies haben dieselben etwas Licht über die Natur dieser Substanz selbst gebracht, welche auf Grund derselben zusammengesetzt zu sein scheint aus einem Complex, der mit Jod eine blaue, und einem solchen, der eine rothe Reaction liefert, die chemisch locker verbunden sind und durch die Schwefelsäure schon in der Kälte gespalten werden. Dass hier nicht etwa eine Mischung von Amylodextrin und Erythrodextrin vorliegt, geht daraus hervor, dass eben mit verdünnter Jodlösung nur die rothe Reaction auftritt, während doch bei Gegenwart von Amylodextrin zuerst eine Blaufärbung, danach die Rothfärbung in die Erscheinung treten müsste.

II.

Ueber die Existenz von Dextrinen, welche von Diastase nicht angegriffen werden.

Die Dextrine, welche zu den folgenden Versuchen dienten, sind theils solche, welche seinerzeit von Lintner und Düll bei ihren Untersuchungen über den Abbau der Stärke durch Diastase und Oxalsäure erhalten wurden, theils wurden sie selbst dargestellt. In keinem Falle handelt es sich um völlig homogene Produkte, da einerseits von den reinen Dextrinen ausreichende Mengen nicht zur Verfügung standen, andererseits die Darstellung reiner Produkte einen ganz unverhältnissmässigen Aufwand von Zeit und Arbeit beansprucht hätte. Auch war es für die hier in Rede stehende Aufgabe nicht unbedingt erforderlich, von reinem Materiale auszugehen. Es genügte, dass die zu verwendenden Dextrine den typischen Charakter des Achroo- und Erythrodextrins ausgeprägt zeigten. Nur letztere beiden Classen von Dextrinen wurden als geeignetes Ausgangsmaterial zur Untersuchung herangezogen:

A. Einwirkung kleiner Mengen von Malzauszug.

Bei den einzelnen Versuchen wurde folgendermassen verfahren:

10 g Dextrin wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt, 1 ccm Malzauszug (hergestellt durch Mischen von 1 Theil geschrotenem Luftmalz mit 4 Theilen Wasser, $^1/_2$stündiges Stehen unter beständigem Umrühren mittels Rührwerk und Abfiltriren) zugesetzt und die Drehung bestimmt. Die Lösung wurde im Wasserbade bei möglichst günstiger Temperatur (58 bis 60°) der Wirkung des Malzauszuges ausgesetzt; in Zwischenräumen wurden Proben der Flüssigkeit herausgenommen und die Drehung bei 17,5° wie früher bestimmt, bis sie nach mehreren Stunden constant blieb. Die ganze Lösung wurde nun zur Abtödtung der Diastase aufgekocht, filtrirt, auf 17,5° abgekühlt und auf's ursprüngliche Volumen aufgefüllt. Die specifische Drehung jeder Lösung wurde nun bestimmt und sind im Folgenden zusammengestellt:

Nr. 1. Achroodextrin (Säure)		Nr. 2. Achroodextrin (Diastatisches)		Nr. 3. Achroodextrin (Säure)		Nr. 4. Achroodextrin (Diastatisches)		Nr. 5. Erythrodextrin (Säure)	
Stunden erhitzt	Drehung	Stunden erhitzt	Drehung	Stunden erhitzt	Drehung	Stunden erhitzt	Drehung	Stunden erhitzt	Drehung
—	16,85	—	10,7	—	16,11	—	16,03	—	17,48
5	16,55	4	10,67	1	14,3	1	14,21	5	15,8
1	16,51	10	10,6	5	13,81	4	14,21	3	15,44
4	16,47	18	10,6	13	13,83	12	14,21	6	15,3
6	16,34							13	15,08
7	16,34							16	15,07
12	16,34								
Vor 188°		Vor 187,2°		Vor 180°		Vor 182,1°		Vor 197°	
Nach 171,4°		Nach 170,4°		Nach 142,4°		Nach 148,1°		Nach 156,1°	

Nr. 6. Erythrodextrin (Säure)		Nr. 7. Erythrodextrin (Diastatisches)		Nr. 8. Erythrodextrin (Säure)		Nr. 9. Erythrodextrin (Säure)		Nr. 10. Erythrodextrin (Diastatisches)	
Stunden erhitzt	Drehung	Stunden erhitzt	Drehung	Stunden erhitzt	Drehung	Stunden erhitzt	Drehung	Stunden erhitzt	Drehung
—	17,45	—	17,15	—	17,7	—	16,9	—	17,35
1	16,0	1	15,75	1	15,71	5	14,9	1	16,2
2	15,75	6	15,3	4	15,36	4	14,36	5	15,48
7	15,47	11	15,25	7	15,32	9	14,38	13	15,25
13	15,47	14	15,15	14	15,2	14	14,36	27	15,03
23	15,48	23	15,05	23	15,2	22	14,38	45	14,9
Vor 195,7° Nach 160,5°		Vor 191,2° Nach 156,9°		Vor 194,2° Nach 156,2°		Vor 192,9° Nach 150,5°		Vor 198,6° Nach 154°	

Wie ersichtlich, ist in keinem Falle die Drehung der Maltose erreicht worden. Es blieb also stets mehr oder weniger Dextrin unangegriffen. Einen bemerkenswerthen Unterschied weisen in dieser Hinsicht die Achroodextrine auf: zwei derselben, je ein Säure- und ein diastatisches Dextrin wurden nur wenig angegriffen, während zwei andere, ebenfalls je ein Säure- und ein diastatisches Dextrin, einen ziemlich weitgehenden Abbau erfuhren. Dadurch ist aber eine Verschiedenheit jener Dextrine documentirt, welche jedenfalls auf eine Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen zurückzuführen ist. Die stabileren Dextrine entsprechen mehr dem Achroodextrin I von Lintner und Düll, während das der Diastasewirkung gegenüber weniger beständige mehr Achroodextrin II enthält. Mit der verschiedenen Stabilität der Dextrine steht auch die Thatsache im Einklange, dass das Achroodextrin I in erheblich grösserer

Menge unter den Spaltungsprodukten der Stärke, wie sie beim diastatischen Processe entstehen, vorhanden ist als Achroodextrin II.

Bei den Erythrodextrinen haben sich keine so scharf hervortretende Unterschiede ergeben. Die Einwirkung der Diastase ist anfangs scharf ausgeprägt, wird aber dann allmählich undeutlicher, um, wie bei den Achroodextrinen, schliesslich ganz aufzuhören. Würde man die verschiedenen Phasen der Einwirkung durch eine Curve darstellen, so würde dieselbe einen ganz ähnlichen Verlauf zeigen, wie bei der Umwandlung der Stärke. Aus dem ziemlich ähnlichen Verhalten der Erythrodextrine dürfte der Schluss zu ziehen sein, dass die zu den vorliegenden Versuchen dienen, auch ähnlich constituirt sind, d. h. dass die Festigkeit der Bindungen ziemlich die gleiche ist. Aus den Erythrodextrinen entstehen bekanntlich Achroodextrine. Es wäre daher wohl die Annahme gerechtfertigt, dass Erythrodextrine mit verschiedenem Achroodextrin-Complex existiren. Ein Erythrodextrin, welches den Complex des Achroodextrins I enthält, würde daher widerstandsfähiger sein, als ein solches mit dem des Achroodextrins II. In der That will Mittelmeier nachgewiesen haben, dass sein primäres Erythrodextrin viel leichter verzuckert wird, als das secundäre. Nachdem nun, wie bemerkt, in den vorstehenden Versuchen in allen Fällen ein Stillstand in der Hyrolyse eintrat, so fragt es sich, ob die Erscheinung lediglich auf der Beschaffenheit der restirenden Dextrine beruhte, auf der Art der Bindung derselben, oder ob auch der Einfluss der höheren Temperatur auf die hydrolytische Wirkung der Diastase hemmend eingewirkt hat. Dass die bei der Reaction entstandene Maltose eine derartige Wirkung nicht auszuüben vermag, ist bereits von Kjeldahl überzeugend dargethan worden. Gleichwohl wurde zur Entscheidung

der oben aufgeworfenen Frage in der Weise verfahren, dass die nach der Einwirkung der Diastase erhaltenen Lösungen auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und dann mit 96proc. Alkohol gefällt wurden. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, in Wasser gelöst und die alkoholische Fällung in dieser Lösung wiederholt. Nach mehrmaliger solcher Behandlung wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und die entgeistete Lösung von Neuem mit je 1 ccm des oben erwähnten Malzauszuges versetzt und die Drehung sofort, sowie nach mehrstündigem Erhitzen auf 58—60° C. ermittelt. Dabei wurde gefunden, dass in keinem Falle eine Veränderung des Drehungsvermögens der Lösung eingetreten ist.

Es hat sich somit gezeigt, dass auch die frische Diastaselösung nicht im Stande war, eine hydrolytische Spaltung zu bewirken.

Einwirkung grösserer Diastasemengen.

Bei den vorstehenden Versuchen wurde eine relativ kleine Menge von Malzauszug verwendet. Um darüber ein Urtheil zu gewinnen, ob die fraglichen Dextrine überhaupt unangreifbar sind für die Enzyme des Malzes, wurde nun eine neue Versuchsreihe mit Anwendung extrem-grosser Mengen von Malzauszug ausgeführt. Dies benöthigte eine Veränderung der Methode zur Bestimmung des Drehungs- und Reductionsvermögens der in der Lösung enthaltenen hydrolytischen Spaltungsprodukte. Der vorhandene Malzauszug erleidet nämlich, wie Brown und Heron bereits gezeigt haben, bei mehrstündigem Erhitzen auf die Versuchstemperatur gewisse Veränderungen, welche bei Verwendung grosser Mengen Malzauszugs nicht vernachlässigt werden dürfen. Dieselben sind für verschiedene Malzauszüge, welche verschieden lang auf höhere Temperaturen erhitzt wurden, in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Sorte des Malzes	Darstellungsweise	Saccharometer-Anzeige	Erhitzt	Temperatur	$[\alpha]_D$	Reduction
1.	Luftmalz	50 g Schrot mit 200 ccm Wasser $^1/_2$ St. extrahirt und filtrirt	4,2 4,2	— 3 Stdn.	55°	16,8 17,1	53,2 58,1
2.	Luftmalz	50 g Schrot mit 200 ccm Wasser 6 Std. extrahirt und filtrirt	5,3 5,3	— 3 Stdn.	55°	21,81 21,89	67,1 68,9
3.	Luftmalz	100 g Schrot mit 250 ccm Wasser 6—12 St. extrahirt und filtrirt	7,52 7,5 7,55	— 1 Std. 18 Std.	50°	17,1 17,8 17,95	— 66,32 82,4
4.	Helles Darr-Malz	100 g Schrot mit 250 ccm Wasser 6 Std. extrahirt und filtrirt	7,25 7,86 7,86	— 18 Std. 22 Std.	50°	— 28,2 28,18	68,2 84,7 84,6

Auf jeden Fall kann man hieraus ersehen, dass, während das Drehungsvermögen nahezu constant bleibt, die Reduction in allen, die Saccharometeranzeige aber nur in einigen Fällen mit der Zunahme des Erhitzens anwächst; das Maximum wird erreicht nach 18stündigem Erwärmen. Die Ursache dieser Schwankungen im Drehungs- und Reductionsvermögen darf mit grosser Wahrscheinlichkeit auf eine vermehrte Hydrolyse der Kohlenhydratbestandtheile des Malzauszuges zurückgeführt werden, was durch eine Zunahme der enzymatischen Wirkung bei jenen höheren Temperaturen

zu erklären ist. Speciell gilt dies für die Glukose, wie dies später durch mehrstündiges Erhitzen der Luft- und Darrmalzauszüge auf 60—70° gezeigt werden wird. Dieselben lieferten nach dieser Behandlung beträchtliche Mengen Glukosazon. Dass diese Zunahme an Glukosazon nicht von einer Invertirung des Rohrzuckers durch organische Säuren herrühren kann, wurde von Brown und Heron (Zeitschrift f. d. ges. Brauw. 1880, S. 61) bereits nachgewiesen.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 2—3 g Dextrin in 25 ccm Malzauszug (hergestellt durch 6—12 Stunden langes Stehenlassen von 1 Theil Luftmalzschrot mit 2—5 Theilen Wasser, Umrühren und Filtriren desselben) gelöst und die Lösung 30 Stunden lang ununterbrochen bei 55—60° C. erhitzt. Nachdem der von Eiweisstoffen herrührende Niederschlag abfiltrirt und gut ausgewaschen war, wurde das Filtrat auf 100 ccm gebracht und analysirt. Ein Theil des gleichen Malzauszuges wurde in der nämlichen Weise ebenso lange erhitzt und filtrirt, sodann wurde Reduction und Drehung des Filtrates bestimmt und die nothwendige Correctur angebracht, um die wahre Drehung und das richtige Reductionsvermögen der Dextrinlösung zu ermitteln. Im Folgenden sind die in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Resultate zusammengestellt:

Nr.	Dextrin	$[\alpha]_D$		R	
		Vor	Nach	Vor	Nach
1	Erythrodextrin (Säure) . .	197,0	137,8	6,1	80,2
2	„ (Diast.) . .	198,6	138,3	4,2	80,0
3	„ (Diast.) . .	194,2	140,3	8,5	80,3
4	Achroodextrin (Säure) . .	180,0	140,2	29,0	72,8
5	„ (Diast.) . .	181,1	147,6	20,0	75,4

Die eben angeführten Resultate beweisen, dass bei der Verwendung grösserer Mengen Malzauszugs eine dementsprechend stärkere Hydrolyse derselben eintritt und zwar hängt die Menge auch ab von der Natur der betreffenden Dextrine. In keinem einzigen Falle jedoch wurde eine vollständige Umwandlung des Dextrins in Maltose erzielt, wie dies die Analysenresultate zeigen, obwohl die Versuchsbedingungen hiefür sehr günstig waren. Dies scheint nicht übereinzustimmen mit den von Brown und Heron[1]) gefundenen Resultaten, aus denen sich ergibt, dass eine allmähliche Ueberführung der Stärke in Maltose dann eintritt, wenn der Malzauszug bei entsprechenden Temperaturen genügend lang einwirkt. Um diese Verschiedenheit zwischen den beiden Schlussfolgerungen aufzuklären, war es nothwendig, die betreffenden Versuche, welche Brown und Heron zu dieser Ansicht brachten, zu wiederholen; dieselben wurden unter strenger Beachtung der von ihnen gegebenen Vorschrift ausgeführt wie folgt:

50 g reine Kartoffelstärke wurden in einer Reibschale mit Wasser verrieben und langsam unter beständigem Umrühren in kochendes Wasser eingetragen. Nachdem die Lösung etwas abgekühlt war, wurden 100 ccm Malzauszug, die vorher 20 Minuten lang auf 50° erhitzt waren, zugefügt und 1 Stunde lang bei 50° einwirken gelassen; ein zweiter Theil des Malsauszuges wurde gesondert ebensolange erhitzt, filtrirt und analysirt. Der dabei verwendete Malzauszug wurde nach der Vorschrift von Brown und Heron hergestellt, indem man 100 g feines Malzschrot mit 250 ccm Wasser gemischt, 6– 12 Stunden unter zeitweiligem Umrühren stehen liess und schliesslich filtrirte. Die erste Lösung wurde zunächst auf 17,5° abgekühlt, filtrirt und auf 1 Liter auf-

1) Liebig's Ann. 199, 165.

gefüllt, 100 ccm desselben wurden für die Analyse verwendet. Dabei ergab sich:

$$[\alpha]_D = 147{,}2 \qquad R = 71{,}1.$$

Die entsprechenden von Brown und Heron gefundenen Werthe sind:

$$[\alpha]_{j.\ 3{,}86} = 162{,}3 \text{ oder } [\alpha]_D = 145{,}6$$
$$K_{3{,}86} = 49{,}6 \quad „ \quad R = 71{,}1.$$

100 ccm von frischem Malzauszug wurden nun zugefügt und die Lösung wurde weitere 17 Stunden bei der gleichen Temperatur erhitzt; ein anderer Theil dieses Malzauszugs wurde ebenso hoch und ebenso lang erwärmt; beide Lösungen wurden dann auf 17,5° abgekühlt, filtrirt und wie früher analysirt. Nachdem die Correctur für den verwendeten Malzauszug angebracht war, ergab sich für die ursprüngliche Lösung:

$$[\alpha]_D = 138{,}4 \qquad R = 84{,}2,$$

welchen nach Brown und Heron entspricht:

$$[\alpha]_D = 138 \qquad R = 100 \ (K_{3{,}86} = 60{,}8).$$

Dieser Versuch wurde später während des Verlaufes dieser Arbeit mit verschiedenen Malzauszügen wiederholt und sind die dabei erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Art des Malzes	$[\alpha]_D$	R
1	Luftmalz	138,4	84,1
2	„	140,0	83,5
3	Helles Darrmalz . . .	140,3	80,2
4	„ „ . . .	139,9	83,8

Die verhältnissmässige Uebereinstimmung der Resultate zeigt, dass der Verlauf der Reaction vollkommen unabhängig ist von der Natur des dabei verwendeten Malzauszuges; das Endresultat bleibt das gleiche, ob

Luftmalz oder Darrmalz für den Versuch verwendet wurde. Im Mittel ist $[\alpha]_D = 139{,}6$ $R = 82{,}8$. Das Drehungsvermögen stimmt sehr gut mit dem von Brown und Heron, während die Reduction erheblich kleiner ist, als die von ihnen gefundene Zahl. Der Unterschied aber ist viel zu gross, als dass auf die Verschiedenheit der zur Bestimmung des Reductionsvermögens verwendeten Methoden zurückzuführen wäre. Dass die Reaction vollständig beendigt war, wurde bewiesen durch Erhitzen der Lösung auf 50° während weiterer 6 Stunden. Dabei wurde gefunden:

$$[\alpha]_D = 139{,}4 \qquad R = 83{,}3.$$

Ein weiterer Beweis für die Beendigung der Einwirkung wurde später erbracht durch Hinzufügen von 100 ccm Malzauszug (1 : 2,5) und 16stündiges Stehen bei 50°. Die darauf folgende Analyse der Lösung ergab nach der Correctur der Resultate

$$\text{für } [\alpha]_D = 138{,}9 \qquad R = 83{,}7,$$

woraus hervorgeht, dass keine weitere Veränderung durch Hinzugabe von frischem Malzauszug zur ursprünglichen Lösung eingetreten ist. Die angeführten Resultate, welche unzweifelhaft auf die Gegenwart von geringen Mengen einer Dextrin ähnlichen und der weiteren Einwirkung von Malzenzymen widerstehenden Substanz hindeuten, stimmen überein mit denen, welche bei der Einwirkung von Malzauszug auf verschiedene Dextrine erhalten wurden. Es wurde nun zunächst ein Versuch ausgeführt, um die Substanz resp. die Substanzen zu isoliren, ihre Natur und Eigenschaften festzustellen, welche eine so ausgeprägte Beständigkeit gegen Malzauszug zeigen. Die im ersten Versuche erhaltene Lösung wurde zunächst aufgekocht, um die Diastase zu tödten, dann filtrirt und auf 30° abgekühlt; nun wurden 30 g gut gewaschene, abgepresste Bierhefe zugegeben und das Ganze $2^1/_2$ Tage der Gährung überlassen, bis

sich eben keine Kohlensäure mehr entwickelte. Nachdem von der Hefe abfiltrirt war, wurde das Filtrat zur Verjagung des Alkohols auf ein kleines Volumen eingedampft und unter thunlichster Vermeidung eines Ueberschusses Bleiessig zugesetzt, solange ein Niederschlag entstand. Derselbe wurde nun abfiltrirt, das mit Na_2CO_3 neutralisirte Filtrat 24 Stunden lang der Dialyse unterworfen, um die Mineralbestandtheile so gut als möglich zu entfernen. Dabei war $[\alpha]_D = 50{,}9$ ein Beweis dafür, dass noch eine grosse Menge Eiweisskörper und inactive Stoffe in der Flüssigkeit anwesend war. Die Lösung wurde dem entsprechend mehr concentrirt und eine weitere Menge Bleiessig zugesetzt; der Niederschlag wurde dann abfiltrirt, das Filtrat wie früher neutralisirt und mehrere Stunden dialysirt. $[\alpha]_D$ war nun = 145,6. Zunächst wurde dann die Lösung auf $^1/_3$ (85 ccm) eingedampft und mit 3 Volumen 96proc. Alkohol behandelt; der dadurch erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit etwas Alkohol ausgewaschen, in Wasser gelöst und mit starkem Alkohol wieder gefällt. Nach wiederholter solcher Behandlung wurde der Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung zur Verjagung des Alkohols eingedampft, auf 100 ccm aufgefüllt und analysirt. Dabei ergab sich:

Trockensubstanz in der Lösung	=	2,5 g
Asche	=	0,01 g
Reduction	R =	25,5 g
Specifische Drehung $[\alpha]_D$	=	166,8 g.

Die Osazoneprobe ergab geringe Anzeigen eines krystallinischen Osazons, welches auf die Gegenwart geringer Quantitäten Maltose oder Isomaltose hingewiesen hätte. Die Menge der Substanz war leider zu klein, um noch weitere Fraktionirversuche mit Alkohol zu machen. Indessen beweist das Ergebniss des Versuches zur Genüge, dass neben Maltose ein von Malzauszug

nicht angreifbares Dextrin (oder mehrere?) unter den Endprodukten der Einwirkung von Diastase auf Stärke vorkommt.

Es wurde nun der Versuch gemacht, einen ähnlichen Körper auch aus einem Säuredextrin in grösserer Menge zu erhalten und näher zu untersuchen. Zu dem Behufe wurden 300 g Syrup eines Säure-Achroodextrins (welcher Spuren Erythrodextrin und geringe Mengen Isomaltose enthielt) in Wasser gelöst und auf 3 Liter aufgefüllt. Die specifische Drehung und das Reductionsvermögen der Lösung wurde dann bestimmt, dabei war $[\alpha]_D = 168{,}1$ R = 39,4.

Dann wurden 100 ccm Luftmalzauszug (1 : 2,5) zugesetzt. Die Drehung wurde nun zunächst, sowie in den einzelnen Zwischenräumen, nach mehrstündigem Stehen bei 55—60° bestimmt.

Zeit	Drehung im 1 dm-Rohr
—	11,61
1 Stunde	10,78
2 Stunden	10,76
3 „	10,78
5 „	10,78

Die Drehung bleibt scheinbar constant. 100 ccm des gleichen Malzauszuges wurden wieder hinzugefügt und von Zeit zu Zeit wurde sorgfältig die Drehung beobachtet:

Zeit	Drehung im 1 dm-Rohr
—	10,43
2 Stunden	10,4
5 „	10,43
7 „	10,43

Die Zugabe von mehr Malzauszug hatte augenscheinlich keine weitere Wirkung auf die Lösung; diese wurde nun aufgekocht, filtrirt und das Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine Theil wurde auf ungefähr 200 ccm eingedampft und mit dem dreifachen Volumen 96proc. Alkohols behandelt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde dann abfiltrirt, gewaschen, in Wasser gelöst und die Lösung mit starken Alkohol wieder gefällt. Nach viermaliger solcher Behandlung wurde der Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Verjagung des Alkohols eingedampft und schliesslich das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 154{,}9$ gefunden. Nun wurden 100 ccm Malzauszug zugesetzt; die Drehung wurde nun sofort bestimmt, sowie nach mehrstündigem Stehen der durchgemischten Lösung bei 55—60° in mehreren Zwischenräumen:

Zeit	Drehung im 1 dm-Rohr
—	18,27
0,5 Stunden	18,27
3,0 „	18,27

Es konnte also auch in diesem Falle keine hydrolytische Wirkung mehr constatirt werden. Die Lösung wurde dann mit der anderen Hälfte gemischt, das Ganze aufgekocht und filtrirt; nun gab man 30 g gut ausgewaschene, gepresste Bierhefe zu, die Gährung verlief bei gewöhnlicher Temperatur, bis alle Anzeichen derselben verschwunden waren; nachdem von der Hefe abfiltrirt war, wurde das Filtrat unter mehrmaligem Zusatz von Wasser zur Verjagung des Alkohols eingedampft. Nun wurde versucht, die Lösung von Aschenbestandtheilen und Maltose durch Dialyse zu befreien;

da dies Verfahren nach 50 Stunden erst eine Vermehrung der Drehung von wenigen Graden zur Folge hatte, wurde der Versuch unterbrochen; die Lösung wurde auf 50 % gebracht und mit 3 Volumen starken Alkohol (96 %) versetzt. Nachdem der hiebei erhaltene Niederschlag abfiltrirt war, wurde er in Wasser gelöst, die Lösung wieder auf 50 % eingedampft und die Behandlung mit Alkohol wiederholt. Nach achtmaliger derartiger Fraktionirung wurde die Lösung zunächst erwärmt, mit Alkohol gesättigt und in kochenden Alkohol unter Umrühren eingetragen. Das dabei beobachtete Verhältniss wurde so gewählt, das eine 10proc. Lösung in 80proc. Alkohol erhalten wurde. Diese letzte Behandlung wurde so lange wiederholt, bis das Drehungsvermögen der Lösung ganz constant blieb, was nach dreimaliger Fällung eintrat. Die darauf folgende Analyse der Lösung ergab nachstehende Resultate:

Trockensubstanz der Lösung 25 g

$[\alpha]_D = 171{,}3$

$R = 28{,}1$

Molekulargewicht = 580.

1 g der Substanz wurde in 25 ccm Wasser gelöst und diese Lösung 2 Stunden lang mit 2,5 g Phenyl-Hydrazin und 2,5 g 50proc. Essigsäure im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach Zusatz von Wasser zum Reactionsprodukt fiel eine geringe Menge eines krystallinischen Osazons aus, woraus hervorgeht, dass noch etwas Maltose oder Isomaltose im obigen Produkt vorhanden ist.

Einwirkung von Malzauszug auf diese Substanz.

2,5 g wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 20 ccm Luftmalzauszug (1 : 4) zugegeben; die Drehung wurde von Zeit zu Zeit während des Erhitzens auf 55—60° wie folgt gefunden:

Zeit	Drehung im 1 dm-Rohr
—	5,22
1,5 Stunden	5,11
3,0 „	5,20
5,0 „	5,20
10,0 „	5,20

Die Substanz wurde daher von Malzauszug nicht weiter angegriffen.

Beim Vergleiche der aus früheren Analysen erhaltenen Zahlen mit den von Lintner und Düll für ihre, beim Stärkeabbau durch Diastase und Säure dargestellten beiden Acchroodextrine gefundenen, zeigt sich, dass die oben beschriebene Substanz mit keinem der beiden identisch ist; dagegen passen die Zahlen besser auf das von Prior kürzlich entdeckte Achroodextrin III, welches eine Zwischenstellung einnimmt zwischen Achroodextrin II und dem nächst bekannten Produkt Isomaltose, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Nr.	Dextrin	$[\alpha]_D$	R	Molekular-Gewicht
1	Achroodextrin I (Lintner und Düll)	192,0	11—12	1800—2000
2	Achroodextrin II (Lintner und Düll)	180,0	24,0	979
3	Achroodextrin III (Prior)	171,3	42,5	über 600
4	Obige Substanz	171,1	28,1	580
5	Isomaltose (Lintner) . . .	138,0	80,0	342

Der Unterschied jedoch, dass das Reductionsvermögen so erheblich von dem des Prior'schen Dextrins abwich, liess es fraglich erscheinen, ob die Substanz

auch homogen sei. Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Fraktionirung nach Beckmann[1]) mit Barytwasser vorgenommen. Dieses Verfahren ist recht zweckmässig, wenn es sich um kleine Substanzmengen handelt, die sich rasch filtriren und von Baryt wieder befreien lassen. Es ist aber unbrauchbar für die Verarbeitung von grösseren Mengen, da das Barythydrat bei längerer Berührung mit Dextrin auf dieses zerstörend einwirkt. Für den in Rede stehenden Versuch wurden nun 12 ccm 2proc. Barytwassers mit 20 ccm 20 proc. Lösung der Substanz vermischt und 68 ccm Methylalkohol zugegeben. Der dadurch gebildete weisse Niederschlag wurde dann schnell abgenutscht, mit etwas Alkohol gewaschen und in wenig Wasser gelöst. Nun wurde zur Lösung verd. Schwefelsäure in geringem Ueberschusse gesetzt, vom unlöslichen $BaSO_4$ abfiltrirt und zum Filtrate 3 Volumen starken Alkohols zugefügt. Der Niederschlag wurde dann abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst. Die Lösung wurde zur Verjagung des Alkohols eingedampft und dann mit folgenden Resultaten analysirt:

$$[\alpha]_D = 192 \qquad R = 14,$$

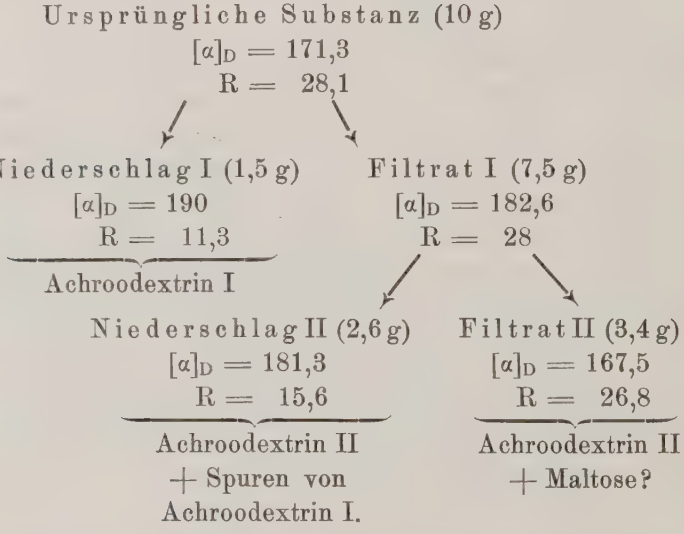
welche Zahlen mit den für Achroodextrin I erhaltenen gut übereinstimmen, nämlich

$$[\alpha]_D = 192 \qquad R = 11—12.$$

Der Versuch wurde nun mit einer grösseren Menge wiederholt, um womöglich auch über die Beschaffenheit der übrigen Bestandtheile einigen Aufschluss zu erhalten. Zu dem Behufe wurden 50 ccm der gleichen Lösung zunächst mit 30 ccm Barytwasser gemischt und 170 ccm Methylalkohol zugefügt; der entstandene Niederschlag wurde rasch abfiltrirt und der gleichen Behandlung, wie oben angegeben, unterworfen. Das Filtrat wurde

1) Forschungsber. 1896, 329.

mit verd. H_2SO_4 neutralisirt, das $BaSO_4$ abfiltrirt und Drehung und Reduction der Lösung bestimmt. Nach Eindampfen derselben auf 20 % wurde abermals mit der verhältnissmässigen Menge Barytwasser, wie das erste Mal, gefällt. Bei dieser Fraktionirung ergaben sich folgende Resultate:



Der Versuch hat somit ergeben, dass das von Malzauszug unangegriffene Dextrin kein einheitlicher Körper war, sondern dass wenigstens zwei Dextrine vorhanden waren, welche bezüglich ihrer Drehung und Reduction als Achroodextrin I und II erscheinen. Da aus dem Filtrat II beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure geringe Mengen eines in der Hitze löslichen krystallinischen Osazons erhalten wurden, war jedenfalls etwas Maltose oder Isomaltose vorhanden, vermuthlich Isomaltose, welche von Diastase nicht angegriffen und von Hefe nicht vergohren wird. Die Anwesenheit derselben würde die niedrige Drehung und doch niedrige

Reduction in des Rückstandes von dem Brown'- und Heron'schen Versuch erklären. Ein Beweis für die Existenz eines von Prior isolirten Achroodextrins fehlt vollkommen; wie die obigen Resultate zeigen, könnte ein solcher Körper nur in äusserst geringen Mengen beim Abbau der Stärke durch Diastase oder Säure entstehen.

Einwirkung von Malzauszug auf Bierdextrine.

Dass bei der Einwirkung von Malzauszug auf Bier eine hydrolytische Wirkung auf die vorhandenen Dextrine eintritt, ist bekannt. Es erschien aber von Interesse, die Einwirkung im Anschlusse an die oben beschriebenen Versuche von neuem zu studiren und das Ergebniss mit dem dort erhaltenen zu vergleichen. Zu diesem Behufe wurde helles Münchener Bier (wirklicher Extract = 5,5 %) durch Umgiessen und Filtriren entkohlensäuert. Sodann wurde der Alkohol durch Eindampfen verjagt und der Rückstand auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. 10 ccm Luftmalzauszug (1 : 2,5) wurden 100 ccm der Lösung zugefügt und nun wurde die specifische Reduction direct sowie in einigen Zwischenräumen nach 3 Stunden langem Erhitzen auf 55—60° bestimmt, nachdem noch die Correctur für den Malzauszug angebracht wurde.

Zeit	Specifische Reduction
—	32,56
1 Stunde	39,89
3 Stunden	46,69

Es findet also eine Zunahme des Reductionsvermögens des Bieres nach Zusatz von Malzauszug statt, was auf eine Hydrolyse der im Biere ursprünglich vorhandenen Dextrine zurückzuführen ist. Der gleiche Versuch wurde mit einem dunklen Biere wiederholt, wobei

sich ebenfalls zeigte, dass der Malzauszug eine hydrolitische Wirkung auf die Bierdextrine wie oben angegeben ausübt.

Extractgehalt 7,7.

Zeit	Specifische Reduction
—	34,13
1 Stunde	43,32
3 Stunden	45,43

Um nun einigen Anhalt zu bekommen über die Beschaffenheit der von Diastase nicht angegriffenen Substanz oder Substanzen des Bieres, wurden $1^1/_2$ Liter dunkles Bier entkohlensäuert, wie früher entgeistet und auf das ursprüngliche Volumen gebracht.

Nach Zugabe von 150 ccm Luftmalzauszug (1 : 2,5) wurde das Ganze 24 Stunden lang auf 55—60° erhitzt, danach die Reduction in bekannter Weise ermittelt. Nachdem nach dieser Zeit noch mehr Malzauszug zugesetzt und weiter auf die gleiche Temperatur erhitzt worden war, zeigte sich keine Einwirkung mehr auf die Lösung, wie dies aus folgenden Resultaten hervorgeht:

	Zeit	Specifische Reduction
1	23 Stunden	61,6
2	43 Stunden	61,02

Nun wurde zunächst Bleiessig unter Vermeidung eines Ueberschusses zugesetzt, der dabei entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Na_2CO_3 neutralisirt. Nach 26stündiger Dialyse wurde die Lösung gekocht, filtrirt und mit 30 g abgepresster, gut gewaschener Bierhefe versetzt. Als nach zwei Tagen alle Anzeichen von Gährung vollkommen verschwunden waren, wurde die Hefe abfiltrirt, das Filtrat mehrere Male zur

Verjagung des Alkohols mit Wasser eingedampft. Nun wurde mehr Bleiessig zugesetzt, um Spuren von Eiweisskörpern zu entfernen und der hiedurch entstandene Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde nach der Neutralisation mit Na_2CO_3 der Dialyse unterworfen. Zur dialysirten Lösung wurden 3 Volumen 96proc. Alkohols gegeben, der Niederschlag wurde abfiltrirt, in Wasser gelöst und wiederholt so lange mit Alkohol gefällt, bis diese Behandlung wegen der geringen Substanzmenge nicht mehr weiter möglich war. Nach siebenmaliger Fällung wurde die Substanz (etwas mehr als 3 g) analysirt und ergab $[\alpha]_D = 168{,}3$ R = 26,2, ein Resultat, welches dem früher gefundenen sehr ähnlich ist. Die damals gefundenen Werthe sind nämlich $[\alpha]_D = 171{,}3$ R = 28,1. Es darf wohl angenommen werden, dass die Substanz ebenso wenig eine einheitliche ist wie die, welche ursprünglich aus dem Säure-Achroodextrine erhalten wurde. Soviel geht aber jedenfalls mit Sicherheit aus diesen Versuchen wie aus den unter „Ueber die Existenz von Dextrinen, welche von Diastase nicht angegriffen werden" angeführten Versuchen hervor, dass das oder die gegen Malzauszug stabilen Dextrine Fehling'sche Lösung reduciren. Wie bei den Arbeiten von Lintner und Düll liessen sich durchaus keine Anhaltspunkte für die Existenz des nicht reducirenden Dextrins von Brown und Mouis gewinnen. Schliesslich mag vielleicht noch bemerkt werden, dass ausser den oben erwähnten Versuchen mit Bier direct noch eine Anzahl von Versuchen mit aus Bier und Würze isolirten Dextrinen ausgeführt wurden. Diese Dextrine charakterisirten sich wesentlich als ein Gemenge von Achroodextrin I und Achroodextrin II. Dementsprechend war auch ihr Verhalten bei der Einwirkung kleinerer und grösserer Mengen von Malzauszug. Während die kleinen Mengen eine nennenswerthe Einwirkung nicht hervorbrachten, wurde durch grosse Mengen zwar eine inten-

sivere Spaltung erzielt, ohne dass sich jedoch das Reductionsvermögen über 75 erhoben hatte.

Einwirkung eines grossen Ueberschusses gefällter Diastase auf Stärke.

Die vorhergehenden Versuche, welche zu dem Ergebnisse führten, dass es für Diastase nicht angreifbare Dextrine gibt, waren mit kleineren und grösseren Mengen von Malzauszügen ausgeführt worden. Wenn nun auch mit letzteren jedenfalls ein Ueberschuss an Ferment zur Anwendung gelangte, so liess sich ein solcher doch noch steigern, wenn man statt eines Auszuges sich gefällter Diastase bediente. Eine für den in Aussicht zu nehmenden Versuch geeignete „Rohdiastase“ erhielt man unter kleiner Aenderung des ursprünglich von Lintner[1]) angegebenen Verfahrens zur Gewinnung von Diastase folgendermaasen:

1 kg Luftmalz wurde 18 Stunden lang mit der gleichen Menge Wasser geweicht und darauf in einer Fleischhackmaschine zerkleinert. Der erhaltene Brei wurde weiter mit 1 Liter Wasser durchgerührt und 6 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Flüssigkeit abgepresst und der Presssaft mit 15 g frischer gewaschener und abgepresster Bierhefe zwei Tage bei 25° C. der Gährung überlassen. (Die Aufnahme einer Gährung in die Reihe der Operationen bei der Darstellung von Diastase, worin die oben erwähnte Abänderung besteht, bezweckte die Beseitigung der drehenden und reducirenden Kohlenhydrate im Malzauszug. Siehe hierüber unter „Gleichzeitige Einwirkung von Malzauszug und Hefe auf Säure- und diastasische Dextrine“ Seite 44.) Das klare Filtrat wurde mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt und der Niederschlag in üblicher Weise mit Alkohol und Aether entwässert und getrocknet. Es resultirte so ein weisses, lockeres Pulver, das sich im

1) Journ. f. prakt. Chem. 1886, 378.

Wasser fast völlig klar auflöste und ein Fermentativvermögen von 95 nach Lintner zeigte. Mit dieser Rohdiastase wurde nun folgender Versuch ausgeführt:

10 g Stärke wurden mit Wasser zunächst verkleistert und 0,2 g Diastase (in 5 ccm Wasser gelöst) zugegeben. Die Lösung wurde so lange bei 58—60° erhitzt, bis die Drehung selbst nach mehrstündigem Erhitzen constant blieb. Eine weitere Menge Diastase (gelöst in ebensowenig Wasser wie vorhin) wurde nun zugegeben, die Drehung der Lösung bestimmt und so lange wieder auf 58—60° C. erwärmt, bis keine weitere Veränderung der Drehung ermittelt werden konnte. Nach öfterer derartiger Behandlung mit Diastase wurde das specifische Drehungsvermögen der Lösung bestimmt, bis die Drehung derselben constant geblieben war. Die Resultate waren folgende:

Verwendete Menge Diastase	Zeit des Erhitzens	Polarisation im 1 dm-Rohr	Reduction R	$[\alpha]_D$
0,2 g	—	—	—	—
—	3 Stdn.	8,75	—	—
—	16 „	8,76	—	—
+ 0,2 g	19 „	8,4	—	—
—	37 „	8,38	—	—
+ 0,3 g	39 „	7,7	—	—
—	$44^1/_2$ „	7,7	—	—
—	85 „	7,7	82,3	138,5
+ 0,3 g	88 „	6,93	—	—
—	136 „	6,9	82,1	138,6

Es wurde also auch bei Anwendung eines so gewaltigen Ueberschusses an Enzym wie 1 g Diastase auf 10 g lufttrockene Stärke keine Hydrolyse bis zur Maltose erzielt. Ja, es wurde die Reactionsgrenze auch dieses Mal, wie bei einer ganzen Reihe von Versuchen, die mit Malzauszug ausgeführt worden waren, bei R = 82

gefunden, ein Werth, welcher mit dem von Brown und Heron nahe übereinstimmt, dagegen abweicht von dem von Schifferer bestätigten von 66—68. Hierzu ist jedoch zu bemerken, dass letzterer nur die Reactionsgrenze bezeichnet, bei welcher eine erhebliche Verlangsamung in der Hydrolyse eintritt, während der um 80 herumliegende den Punkt bezeichnet, wo allem Anscheine nach die diastasische Wirkung mehr oder weniger vollkommen zum Stillstande gelangt. Die in der Litteratur allgemein verbreitete Angabe, dass bei lange fortgesetzter Einwirkung grosser Diastasemengen die Stärke schliesslich vollständig in Maltose übergeführt wird, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass in allen Fällen, in denen man glaubte, eine solch vollständige Hydrolyse nachweisen zu können, andere — glukasische Enzyme — im Spiele waren.

Gleichzeitige Einwirkung von Malzauszug und Hefe auf Säure- und diastatische Dextrine.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass durch die Anwesenheit von Hefe die hydrolysirende Wirkung des Malzauszuges erhöht wird. Auf diese Erscheinung haben bereits Payen, Musculus u. A. hingewiesen. In der Praxis der Spiritusfabrikation ist bekanntlich die sogenannte nachwirkende Kraft der Diastase für die möglichst vollkommene Verzuckerung und Vergährung des Stärkmehls von hervorragender Bedeutung. Dass es nicht allein die längere, über den Verlauf der Gährung ausgedehnte Einwirkungsdauer der Diastase ist, welche diese günstige Wirkung hervorbringt, geht daraus hervor, dass bei Abwesenheit von Hefe unter sonst gleichen Umständen eine so weit gehende Degradation der Stärke nicht erreicht wird. Es erschien nun von Interesse, im Anschlusse an die oben mitgetheilten Versuche über die Existenz von durch Diastase nicht angreifbaren

Dextrinen, auch die gleichzeitige Einwirkung von Malzauszug und Hefe auf jene Dextrine zu studiren. Zu diesem Zwecke wurde zuerst das Verhalten von Malzauszug allein gegen Hefe geprüft. Es handelte sich darum, zu ermitteln, ob Drehung und Reduction völlig verschwinden, und ob das Fermentativvermögen etwa eine nachweisbare Aenderung erfahre.

5 g abgepresste Bierhefe wurden zu 150 ccm filtrirten Luftmalzauszug (1 : 4, 3 Stunden stehen) gegeben und 48 Stunden bei 25° C. der Gährung überlassen, bis alle Zeichen derselben verschwunden waren. Die Hefe wurde nun abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, das Filtrat auf 150 ccm aufgefüllt und analysirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Sacch. Anzeige	$[\alpha]_D$	R
1. Malzauszug (vor Zusatz der Hefe)	4,85	25,5	71,4
2. Malzauszug (nach Zusatz der Hefe)	2,27	—	—

Die reducirenden und drehenden Substanzen sind somit völlig vergohren worden.

Um zu ersehen, ob das Fermentativvermögen eine nachweisbare Aenderung erlitten hat, wurde folgendermassen verfahren:

15 ccm Malzauszug (1 : 2,5) wurden auf 250 ccm aufgefüllt, dann wurde das Fermentativvermögen der Lösung nach Lintner's Methode bestimmt. 350 ccm des gleichen Malzauszuges wurden mit 10 g abgepresster Bierhefe versetzt und zwei Tage bei 25° C. der Gährung überlassen. Die Hefe wurde dann abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat wieder auf 350 ccm aufgefüllt. Dann wurde das Fermentativvermögen wie das erste Mal bestimmt. Dabei ergab sich:

	Verdünnung	Fermentativvermögen
1. Malzauszug (vor Zusatz der Hefe)	1:40	40
2. Malzauszug (nach Zusatz der Hefe)	1:40	40

Die Anwesenheit der Hefe hat also keinen nachweisbaren Einfluss ausgeübt auf das Fermentativvermögen des Malzauszuges. Unter diesen Umständen lag der Gedanke nahe für die Zwecke der Darstellung von Rohdiastase, den Malzauszug durch Vergährung von drehenden und reducirenden Substanzen zu befreien und dann erst das klare Filtrat mit Alkohol zu fällen. Es wurde dann auch nach diesem Verfahren Rohdiastase dargestellt, mit welcher oben der bereits mitgetheilte Versuch (Seite 42) ausgeführt wurde. Um nun die gleichzeitige Einwirkung von Malzauszug und Hefe auf die Dextrine zu studiren, wurde zuerst von den gemischten Stärkeumwandlungsprodukten ausgegangen, wie sie einerseits bei der Einwirkung von Säure, anderseits bei der Diastase erhalten werden und zwar wurden bei der Umwandlung die Bedingungen eingehalten, wie sie zur Bildung von Achroodextrinen erforderlich sind:

a) 50 g Stärke wurden mit 250 ccm Wasser verkleistert und nach Zugabe von 10 ccm 5proc. Oxalsäure 1 Stunde bei $1^1/_2$ at. im Dampftopf erhitzt. Danach wurde die freie Säure mit $CaCO_3$ abgestumpft, das Ganze filtrirt und das Filtrat mit Milchsäure sehr schwach angesäuert. Nach Zugabe von 200 ccm Malzauszug (1:2,5) und 10 g Bierhefe überliess man das Ganze $2^1/_2$ Tage bei 33—35° der Gährung. Nachdem die Hefe abfiltrirt war, wurde die Lösung zur Verjagung des Alkohols auf etwa $^1/_3$ eingedampft, von unlöslichen Eiweisskörpern

durch Filtration befreit und auf 100 ccm aufgefüllt. Die Lösung zeigte Saccharometer-Anzeige = 8,1.

$$[\alpha]_D = 37{,}2$$
$$R = 7{,}1.$$

Derselben wurden nun wieder 100 ccm Malzauszug und 5 g Hefe zugesetzt und das Ganze wurde abermals 2 Tage der Gährung bei 33—35° überlassen. Die Lösung wurde wie vorhin von der Hefe durch Filtration befreit, eingedampft, dann mit Wasser verdünnt und $^1/_2$ Stunde unter Zusatz von Thierkohle gekocht. Nach darauffolgender Filtration wurde die ganz klare Lösung auf 100 ccm aufgefüllt; bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Trockensubstanz 4,1 $[\alpha]_D = 3{,}8$ $R = 0{,}5$.

b) 50 g Stärke wurden verkleistert, 250 ccm Malzauszug (wie derselbe im vorhergehenden Versuche verwendet wurde) zugefügt und das Ganze bis zum Verschwinden der Jodreaction bei 55—60° C. belassen. Nach dem Abkühlen wurden 10 g Hefe zugegeben und der Verlauf der Reaction wie in den vorhergehenden Versuchen verfolgt. Bei der gleichen Behandlung der resultirenden Lösung ergaben sich folgende Resultate:

Sacch.-Anzeige = 6,9 $[\alpha]_D = 16{,}2$ $R = 1{,}9$.

Ein weiterer Zusatz von Hefe und Malzauszug ergab nach 48 Stunden langem Stehen bei 33—35° ein vollkommenes Verschwinden des Drehungs- und Reductionsvermögens, nämlich:

Sacch.-Anzeige = 3,8 $[\alpha]_D = 0$ $R = 0$.

c) Nachdem die vorstehenden Versuche gezeigt hatten, dass erhebliche Mengen von Hefe erforderlich sind, wenn eine völlige Umwandlung erzielt werden soll, wurden für die Versuche mit den isolirten Dextrinen folgende Verhältnisse gewählt:

2—3 g Dextrin wurden in 25 ccm Malzauszug (1:2,5) gelöst und 5 g abgepresster Bierhefe zugegeben. Nach ungefähr 3 Tage langem Stehen bei 33—35° wurde die Hefe abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat zur Verjagung des Alkohols eingedampft. Nachdem die Lösung filtrirt und auf 50 ccm aufgefüllt war, wurde Drehungs- und Reductionsvermögen sorgfältig bestimmt. Man erhielt folgende Zahlen:

Nr.	Dextrin	Angewandte Menge	$[\alpha]_D$ Nach der Einwirkung von Hefe u. Malzauszug	Reduction Nach der Einwirkung von Hefe u. Malzauszug
1	Achroodextrin (Diast.)	3,72 g	31,5	5,2
2	„ „	2,97 g	17,2	8,0
3	„ (Säure)	2,3 g	0	0
4	„ „	3,08 g	11,8	7,0

Die vorstehenden Versuche haben ergeben, dass in der That durch das Zusammenwirken von Hefe und Malzauszug eine weiter gehende Degradation der Stärke erreicht wird als mit Diastase allein; jedoch nur in einem Falle wurde eine völlige Umwandlung der Stärke in vergährbare Substanz erzielt. Ferner erscheint bemerkenswerth, dass dieses Resultat nur mit Aufwand sehr grosser Mengen von Malzauszug und Hefe eintrat. Es ist das wohl zu beachten, wenn es sich für die Zwecke einer analytischen Untersuchung, etwa darum handelt, die Umwandlungsprodukte der Stärke auf diesem Wege zu beseitigen oder zu bestimmen. Dieses Ergebniss erscheint auch auffallend, wenn man es mit dem in der Praxis der Spiritusgewinnung üblichen vergleicht. Eine völlige Umwandlung erzielt man dort zwar auch nicht; aber bei weit geringeren Malz- und Hefemengen doch eine sehr

weitgehende. Diese Erscheinung dürfte sich wohl damit erklären lassen, dass dort kein Malzauszug angewendet wird, sondern das ganze geschrotete Korn; hiedurch werden aber jedenfalls noch Enzyme in Action versetzt, welche im Malzauszug fehlen oder nur in geringem Maasse vorhanden sind, wie die gerade auf Dextrine energisch einwirkenden glukasischen, ferner dürften auch die günstigen Ernährungs- und Wachthumsbedingungen, unter denen die Hefe in der Branntweinmaische sich befindet, nicht ohne Einfluss sein.

III.

Einwirkung von Diastase auf Röstdextrine.

Die Dextrine des Handels sind gemeiniglich auf trockenem Wege erhalten durch Rösten von Stärkemehl mit oder ohne Anwendung kleiner Säuremengen (1 pro Mille HCl oder HNO_3) bei 160° bezw. 200° C. Diese von der auf nassem Wege wesentlich verschiedene Art der Darstellung legt die Vermuthung nahe, dass bei derselben andere Produkte entstehen, sei es, dass nach der Annahme von Wohl sog. Reversionsprodukte in erheblicherer Menge gebildet werden, sei es, dass andere Bindungen in den hochmolekularen Complexen gelöst werden. Bei jenen Röstdextrinen, welche bei höherer Temperatur, oder durch längere Erhitzungsdauer hergestellt werden — bei den gelb bis braun gefärbten Produkten —, dürften jedenfalls auch Substanzen vorkommen, welche aus Dextrinen durch Wasserabgabe entstanden sind. Alles in allem war die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass in den Röstdextrinen neben eigentlichen Dextrinen noch andere allerdings zu letzteren in naher Beziehung stehende — wenn man will dextrinartige Substanzen — vorkommen. Hierüber war wohl am raschesten ein sicherer Aufschluss zu erwarten, wenn man die Einwirkung von Diastase auf solche Dextrine studirte.

Zu den Versuchen dienten theils Handelsdextrine aus der Norddeutschen Kartoffelmehlfabrik in Küstrin, welche unter Anwendung minimaler Salzsäuremengen bereitet sind, theils wurden im Laboratorium Röstdextrine aus völlig neutraler Stärke dargestellt.

A. Handelsdextrine.

Zunächst wurde specifisches Drehungsvermögen, Reduction und Molekulargewicht jedes Dextrins bestimmt, sodann wurde die Einwirkung von Diastase auf diese Körper in folgender Weise studirt: 10 g Dextrin wurden in Wasser gelöst, die Lösung wurde filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt. Nach Hinzugabe von 5 ccm Diastaselösung (3,5 %) wurde das Ganze auf 55—60° bis zur constanten Drehung erwärmt. Schliesslich wurden specifisches Drehungsvermögen, Reductionsvermögen und Molekulargewicht der resultirenden Lösung ermittelt, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Zeit des Erhitzens	Drehung in 1 dm-Rohr					
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
—	14,6	14,4	13,18	Opalis	Opalis	15,75
20 Stunden	11,56	12,28	11,25	13,03	13,15	13,48
27 „	11,56	12,26	11,24	13,02	13,15	13,47
52 „	11,58	12,28	11,28	13,02	13,12	13,46

In jedem Falle erkennen wir das Ende der Reaction innerhalb 20 Stunden nach Beginn des Erhitzens. Die folgende Tabelle zeigt die Veränderungen, welche specifische Drehung, Reduction und Molekulargewicht bei der Einwirkung der Diastase auf die einzelnen Lösungen erleiden.

Marke	G_1		G_3		G_5	
Nr.	1		2		3	
Jodreaction	Vor	Nach	Vor	Nach	Vor	Nach
	Roth	Keine	Roth	Keine	Roth	Keine
$[\alpha]_D$	156,6	137,0	160,0	136,5	155,8	136,0
R	7,85	42,6	6,99	38,6	5,54	34,5
Mol.-Gewicht	1556	522	1282	577	1370	620

Marke	W_1		W_3		W_5	
Nr.	4		5		6	
Jodreaction	Vor	Nach	Vor	Nach	Vor	Nach
	Roth-blau	Keine	Roth-blau	Keine	Roth	Keine
$[\alpha]_D$	180,4	137,0	180,0	137,0	167,7	138,0
R	7,2	72,7	8,8	68,2	9,2	54,2
Mol.-Gewicht	2066	370	1534	400	1410	462

Die Resultate sind höchst bemerkenswerthe. Die Werthe für $[\alpha]_D$ der hydrolysirten Lösungen stimmen entweder mit dem von Maltose oder Isomaltose (138—139°) überein oder sie sind etwas niedriger als dieses. Die Zahlen für das Reductionsvermögen aber und zwar speciell bei den Erythrodextrinen sind beträchtlich niedriger als die für Maltose und Isomaltose (Maltose = 100, Isomaltose = 80). Wir haben es also hier in der That mit dextrinartigen Körpern von niedriger Drehung und gleichwohl niedrigem Reductionsvermögen zu thun, die von Diastase nicht in Maltose oder Isomaltose übergeführt werden, vermuthlich eben mit Reversionsprodukten. Da die Dextrine eine deutliche saure Reaction mit Lakmus gaben (100 g Dextrin Nr. 3 enthält z. B. eine 6,8 ccm Normalsäure entsprechende Säuremenge) wurden zunächst Versuche gemacht, um den Einfluss der Säuremenge auf die Bildung reducirender Substanz bei der Einwirkung von Diastase kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurden 10 g von einem Erythrodextrin in Wasser gelöst, die wässerige Lösung wurde sorgfältig neutralisirt und nun erst wurden 25 ccm Malzauszug zugegeben. Das Ganze wurde dann drei Stunden bei 58—60° erwärmt. Nachdem auf 100 ccm aufgefüllt war, wurde die Lösung analysirt und für den Malzauszug die übliche Correctur angebracht. Der gleiche Versuch wurde dann

wiederholt, ohne dass vorher die freie Säure neutralisirt worden wäre. Die Versuche ergaben:

	$[\alpha]_D$	R
1. Neutralisirt	134,1	39,58
2. Nichtneutralisirt	135,2	39,0

Diese Zahlen beweisen, dass bei Gegenwart von freier Säure in der Lösung eine ganz belanglose Verzögerung in der Wirkung der Diastase eingetreten ist. Es kann daher durch die Säure keinesfalls eine so niedrige Reduction, wie sie oben angegeben ist, hervorgerufen werden. Diese scheinbaren Missverhältnisse (zwischen Reduction und Drehung) können, wie bemerkt, nur auf besondere Substanzen, vermuthlich auf sog. Reversionsprodukte zurückgeführt werden, welche in den ursprünglichen Dextrinen enthalten waren.

B. Versuche mit Röstdextrinen aus neutraler Stärke.

Die gewöhnlich zur Darstellung von Handelsdextrinen verwendete Kartoffelstärke besitzt stets eine vermuthlich von Milchsäure herrührende schwach saure Reaction. Diese Säuremenge wird noch sehr oft, wie bei den zu den vorstehenden Versuchen verwendeten Proben, vermehrt durch minimale Mengen von Mineralsäuren, welche die Bildung der oben erwähnten Reversionsprodukte erleichtert. Es war nun von Interesse zu sehen, wie sich Dextrine verhalten, welche durch Rösten völlig neutraler Stärke erhalten wurden. Zu dem Behufe wurden je 50 g einer Kartoffelstärke, welche bis zum vollkommenen Verschwinden der sauren Reaction zuerst mit Ammoniakwasser, dann wiederholt mit Wasser gewaschen war, verschieden lange — je nach der gewünschten Degration — in einem Nickelbecher im Oelbade, welches auf die Temperatur von 195—200° erhalten wurde, erhitzt unter

häufigem Umrühren, um eine möglichst homogene Masse zu erzielen. Es wurden hiebei folgende Produkte erhalten:

a) $5^1/_2$ Stunden bei 195—200° erhitzt, besass eine hellbraune Farbe, löste sich leicht in einer kleinen Menge warmen Wassers und kam beim darauffolgenden Abkühlen aus dieser Lösung nicht wieder heraus. Mit Jodlösung gab es eine tief blaurothe Reaction, was auf das Vorhandensein von Amylo- und Erythrodextrin schliessen lässt. Eine concentrirte Lösung reagirte mit Lakmus deutlich sauer, und zwar enthielten 100 g Substanz eine 2,14 ccm Normalsäure entsprechende Menge an Säure. Die specifische Drehung und Reduction der Substanz waren $[\alpha]_D = 172{,}8$ R = 2,8. Die Einwirkung von Malzauszug auf die Substanz wurde in der Weise untersucht, dass 25 ccm Malzauszug zu 120 ccm einer 10 proc. Lösung gegeben wurden und das Ganze 28 Stunden bei 58—60° erhitzt wurde. Die darauffolgende Analyse des Reactionsproduktes ergab unter Berücksichtigung der für den Malzauszug angebrachten Correctur:

$$[\alpha]_D = 133{,}4 \qquad R = 56{,}0$$

b) 14 Stunden bei 205° erhitzt, besass eine tiefbraune Farbe und löste sich in kochendem Wasser. Mit Jodlösung gab es eine tiefrothe Reaction. Die specifische Drehung und Reduction der Substanz waren:

$$[\alpha]_D = 146{,}6 \qquad R = 3{,}16$$

Nach der Einwirkung von 25 ccm Malzauszug auf einer 10 proc. Lösung, wie oben angeführt, wurden die folgenden Resultate erhalten:

$$[\alpha]_D = 137{,}2 \qquad R = 33{,}3.$$

c) 28 Stunden bei 205° erhitzt, besass eine sehr tiefbraune Farbe und löste sich nur theilweise in heissem Wasser. Da die Lösung sehr dunkel war, konnte eine Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens nicht

ausgeführt werden. Die specifischen Reductionen vor und nach Zusatz von Malzauszug waren:

$$R = 4{,}53 \text{ und } R = 11{,}3.$$

Wie in der vorhergehenden Versuchsreihe mit den Küstriner Dextrinen, so deuten auch hier die Zahlen auf die Anwesenheit von Reversionsprodukten hin. Bezüglich der Natur der entstehenden Körper scheint es gleichgiltig zu sein, ob man von schwach saurer oder von neutraler Stärke ausgeht. Im ersteren Falle erreicht man die Umwandlung lediglich bei niedrigerer Temperatur. Im zweiten Falle werden unter dem Einfluss der Hitze organische Säuren aus der Stärke gebildet, die dann auf den noch unzersetzten Theil der Stärke einwirken und schliesslich in gleicher Weise, wie die anorganischen Säuren Veranlassung zur Bildung von Reservionsprodukten geben. Die Reversionsprodukte sind bekanntlich gewissermassen als synthetische Dextrine aufzufassen, da man sich ihre Entstehung durch Wasserabspaltung aus Dextrosemolekülen zu denken hat. Es ist nun in der That bis jetzt noch niemals gelungen, bei der Darstellung solcher Substanzen aus Dextrose zu Körpern zu gelangen, welche der Einwirkung von Diastase zugänglich wären. Die vorstehenden Versuche haben somit gezeigt, dass es nicht angeht, die Handelsdextrine mit den Spaltungsdextrinen, welche bei der Einwirkung von Säure und Diastase auf Stärke erhalten werden, zu identificieren.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung lassen sich kurz zusammenfassen, wie folgt:

1. Bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke wird, wie bei der mit Säure, Erythrodextrin II α erhalten.

2. Alle Anzeichen sprechen dafür, dass bei der Hydrolyse der Stärke durch Diastase und durch Säure die gleichen Dextrine gebildet werden.

3. Bei einer Reduction = 80 hört die Einwirkung der Diastase auf Stärke so gut wie vollständig auf.

4. Es gibt Dextrine, welche von dem diastatischen Enzym überhaupt nicht mehr angegriffen werden. Es scheint sich hier um Dextrine von der Zusammensetzung des Achroodextrins I und II zu handeln. Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass von Diastase und Hefe nicht angreifbare Isomaltose unter jenen Körpern sich findet.

5. Unter günstigen Bedingungen kann durch das Zusammenwirken der Enzyme des Malzauszuges und der Hefe eine völlige Hydrolyse der Stärke (bezw. Vergährung) erreicht werden.

6. Wässeriger Malzauszug kann ohne Beeinträchtigung seines Fermentativvermögens vergohren wurden. Da durch die Gährung die drehenden und reducirenden Bestandtheile entfernt werden können, so empfiehlt es sich, diese Operation für die Darstellung von Diastase anzuwenden.

7. Die Röstdextrine des Handels unterscheiden sich durch einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Körpern von niedrigem Drehungs- und Reductionsvermögen (vermuthlich Reversionsprodukten) von den diastatischen Dextrinen und jenen auf nassem Wege erhaltenen Dextrinen, welche in verdünnter Lösung mit Säure erhalten werden (Oxalsäure n. L. u. D.). Es ist nicht zulässig, die Röstdextrine mit den diastatischen und Säuredextrinen obiger Definition ohne weiteres zu identificiren.